

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001057218 A**

(43) Date of publication of application: **27.02.01**

(51) Int. Cl.  
**H01M 8/02**  
**H01M 4/86**  
**H01M 8/10**

(21) Application number: **11231792**

(22) Date of filing: **18.08.99**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**

(72) Inventor: **TOMOSAWA HIROSHI**  
**SUZUKI NAOTOSHI**  
**AOKI TSUTOMU**

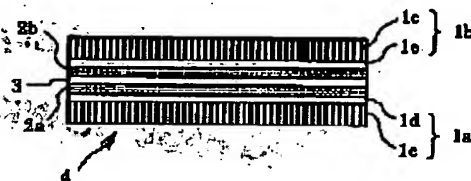
(54) **SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL AND  
MANUFACTURE THEREOF**

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a voltage stable with age by correcting unevenness in contained water distribution.

SOLUTION: This fuel cell is provided with a solid polymer electrolyte membrane 3, an anode catalyst layer 2a and a cathode catalyst layer 2b placed on the both sides of the solid polymer electrolyte membrane 3, and an anode gas diffusion layer 1a and a cathode gas diffusion layer 1b individually placed on surfaces opposite to surfaces on which the catalyst layers 2a, 2b are in contact with the solid polymer electrolyte membrane 3. The average porous diameter of at least one porous layer forming the anode gas diffusion layer 1a is smaller than the average porous diameter of a porous layer forming the cathode gas diffusion layer 1b.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-57218

(P2001-57218A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	4/86		4/86
	8/10		8/10

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-231792

(22) 出願日 平成11年8月18日 (1999.8.18)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 知沢 洋

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(72) 発明者 鈴木 直俊

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

(74) 代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

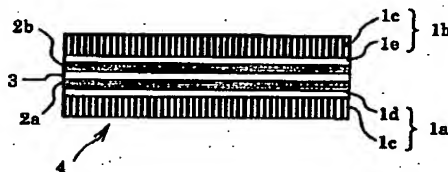
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 含水量分布の不均一化を是正することにより、経時的に安定した電圧を得ること。

【解決手段】 固体高分子電解質膜3と、この固体高分子電解質膜3の両面に配置したアノード触媒層2aおよびカソード触媒層2bと、これら触媒層2a、2bの固体高分子電解質膜3と接する面の反対の面にそれぞれ配置されたアノードガス拡散層1aおよびカソードガス拡散層1bとを備え、アノードガス拡散層1aを形成する少なくとも一つの多孔質層の平均気孔径は、カソードガス拡散層1bを形成する多孔質層の平均気孔径よりも小さくした。



1a: アノードガス拡散層

1b: カソードガス拡散層

1c: アノード触媒層

1d: カソード触媒層

1e: アノード触媒層

2a: アノード触媒層

2b: カソード触媒層

3: 固体高分子電解質膜

4: 単電池

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置したアノード触媒層およびカソード触媒層と、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面にそれぞれ配置されかつ多孔質層で形成されるアノードガス拡散層およびカソードガス拡散層とを備えた固体高分子型燃料電池において、前記アノードガス拡散層を形成する少なくとも一つの多孔質層の平均気孔径は、前記カソードガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径よりも小さいことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置した一对の触媒層と、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面に配置されかつ多孔質層で形成される一对のガス拡散層とを備えた固体高分子型燃料電池において、前記ガス拡散層の反応ガス下流部に位置する部分の平均気孔径は、反応ガス上流部に位置する部分の平均気孔径よりも大きいことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置した一对の触媒層と、前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面に配置されかつ多孔質層で形成される一对のガス拡散層とを有する単電池を、反応ガス供給機能を有するガス不透過性セパレータを介して複数積層した積層体として構成される固体高分子型燃料電池において、前記積層体の端部に位置する少なくとも1セルのガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径は、前記積層体の中央部のセルのガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径よりも大きいことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 触媒層と接する多孔質層の気孔の90%以上が10 $\mu$ m以下の気孔径で構成されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 触媒層と接する多孔質層の気孔率を70%以上にすることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】 固体高分子電解質膜の両面にアノード触媒層およびカソード触媒層を接合し、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面にそれぞれ多孔質層で形成されるアノードガス拡散層およびカソードガス拡散層を接合する固体高分子型燃料電池の製造方法において、前記アノードガス拡散層は、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂分散体とからなるインクを塗布面が触媒層と接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成する一方、前記カソードガス拡散層は、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂粒子とからなる粉体を塗布面が触媒層と接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成するこ

とを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項7】 フッ素樹脂固形分の重量割合をカーボン粒子とフッ素樹脂固形分の合計重量に対して65%以下にすることを特徴とする請求項6記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項8】 固体高分子電解質膜の両面に一对の触媒層を接合し、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面に、多孔質層で形成される一对のガス拡散層を接合する固体高分子型燃料電池の製造方法において、前記ガス拡散層の反応ガス上流部に位置する部分には、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂分散体とからなるインクを塗布面が触媒層に接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成する一方、反応ガス下流部に位置する部分には、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる粉体を塗布面が触媒層に接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成したことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス拡散層の気孔径を最適化した固体高分子型燃料電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤を電気化学的に反応させることにより、上記燃料の持つ化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する装置である。また、燃料電池は、電解質の違いなどにより様々なタイプのものに分類され、その一つとして電解質に固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池が知られている。

【0003】図13は従来の固体高分子型燃料電池の構成を示す断面図である。図13に示すように、従来の固体高分子型燃料電池は、アノードガス拡散層1aおよびカソードガス拡散層1bにそれぞれPtなどからなる触媒層2a、2bを介し、イオン導電性およびガス分離機能を有する固体高分子電解質膜3を挟持させた単電池4と、電極であるアノードガス拡散層1aおよびカソードガス拡散層1bのそれぞれに反応ガスを供給するための溝を有するガス不透過性のセパレータ5とを具備して構成される。

【0004】そして、アノードガス拡散層1aに水素などの燃料を、カソードガス拡散層1bに空気などの酸化剤をそれぞれ供給すると、電気化学反応により単電池4で起電力が生じる。この単電池4の起電力は高々1V程度と低いため、通常複数の単電池4を積層した電池スタックとして使用される。この電気化学反応は発熱反応であるので、余剰な熱を除去するため、単電池4をセパレータ5を介して複数積層した単電池積層体6ごとに冷媒

を流通させる冷却板7が介挿されている。

【0005】また、系外へのガスリークは、ガス利用率の低下や水素などの可燃ガスによる爆発の危険性があるため、固体高分子電解質膜3とセパレータ5との間はシール剤8を介してガスシールされている。

【0006】固体高分子電解質膜3には、例えばフッ素系イオン交換膜であるパーフルオロスルホン酸膜が用いられており、これらの固体高分子電解質膜3は、分子中に水素イオンの交換基を持ち、含水することにより電解質としての機能する。しかし、電池の含水量が少ないと、固体高分子電解質膜3のイオン導電性が悪化し、電解質としての機能が著しく低下するため、電池性能が低下する。一方、逆に電池の含水量が過剰になると、電池反応部で水が凝縮し、電池反応部へのガスの供給が阻害されるため、同様に電池性能が低下する。

【0007】ところで、カソードガス拡散層1bでは、電極反応に伴って水が生成されるので、アノードガス拡散層1aよりも含水量が多く、反応ガスの相対湿度も高い。また、カソードガス拡散層1bで生成した水は、一部アノードガス拡散層1aにも移動し、これらの水分は反応ガスによって一部持ち出されるので、反応ガスの下流の方が上流と比較して相対湿度が高い。

【0008】すなわち、アノードガス拡散層1aとカソードガス拡散層1b、あるいは反応ガスの上流と下流とでは、反応ガスの相対湿度に分布が生じている。このように電池平面内に生じている反応ガスの相対湿度の面内分布によって、電池平面内において触媒層や電解質膜といった電極反応部の含水量に面内分布が発生する。

【0009】その結果、含水量の過剰な部分では水の凝縮によってガス拡散性が悪化する一方、含水量の少ない部分では電解質機能の低下に伴って反応表面積が低下するので、電流密度の面内不均一化が生じ、電池性能が低下する。

【0010】したがって、電池性能の低下を防ぐためには、反応ガスの上流および下流における相対湿度の分布が触媒層や電解質膜の含水量の面内分布を引き起こさないようにする必要がある。その一例として、通常ガス拡散層に用いられている気孔径が大きいカーボン多孔質体の触媒層と接する面に、カーボン多孔質体よりも気孔径の小さい気孔の割合が多い層を設けることで、反応ガスの相対湿度の分布によって電極反応が行われる触媒層や電解質膜の含水量に分布を生じさせないような緩衝材としての働きを持たせたものが案出されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来例において、長時間発電を行っていると、アノードガス拡散層1aとカソードガス拡散層1bとの相対湿度の違い、あるいは反応ガスの上流と下流における相対湿度の違いに起因する反応ガスの相対湿度の面内分布によって、徐々に電極反応部でも電池面内における含水量

に分布が生じる。この電極反応部における含水量の電池面内分布によって、水の凝縮によるガス拡散性の低下および乾燥による電解質性能の低下に伴う反応面積の低下が生じて、電流密度の不均一化が発生するため、電池電圧が低下するという課題がある。

【0012】一方、燃料電池スタックでは、端部に位置するセルの方が放熱量が多いため、中央部に位置するセルよりも電池温度が低く相対湿度が高い。したがって、端部に位置するセルは、水の凝縮によるガス拡散機能の低下により、中央部のセルよりも電池電圧が低いという課題もある。

【0013】そこで、本発明は上記事情を考慮してなされたもので、固体高分子型燃料電池用のガス拡散層の気孔径を最適化することで、従来課題となっていた反応ガスの相対湿度の分布によって生じ、かつ電池反応部の経時的に生じる含水量分布の不均一化を是正することにより、経時的に安定した電圧が得られる高性能な固体高分子型燃料電池およびその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】そこで、上記課題を解決するため、請求項1記載の固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置したアノード触媒層およびカソード触媒層と、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面にそれぞれ配置されかつ多孔質層で形成されるアノードガス拡散層およびカソードガス拡散層とを備えた固体高分子型燃料電池において、前記アノードガス拡散層を形成する少なくとも一つの多孔質層の平均気孔径は、前記カソードガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径よりも小さいことを特徴とする。

【0015】請求項1記載の固体高分子型燃料電池の構成により、相対的に含水量の少ないアノードの電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は減少し、相対的に含水量の多いカソードの電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は増加するので、電極反応部の含水量の面内分布が抑制される。

【0016】請求項2記載の固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置した一対の触媒層と、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面に配置されかつ多孔質層で形成される一対のガス拡散層とを備えた固体高分子型燃料電池において、前記ガス拡散層の反応ガス下流部に位置する部分の平均気孔径は、反応ガス上流部に位置する部分の平均気孔径よりも大きいことを特徴とする。

【0017】請求項2記載の固体高分子型燃料電池の構成により、相対的に含水量の少ない反応ガス上流部では電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排

出される水分の量は減少し、相対的に含水量の多い反応ガス下流部では電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は増加するので、電極反応部の含水量の面内分布が抑制される。

【0018】請求項3記載の固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置した一对の触媒層と、前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面に配置されかつ多孔質層で形成される一对のガス拡散層とを有する単電池を、反応ガス供給機能を有するガス不透過性セパレータを介して複数積層した積層体として構成される固体高分子型燃料電池において、前記積層体の端部に位置する少なくとも1セルのガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径は、前記積層体の中央部のセルのガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径よりも大きいことを特徴とする。

【0019】積層体端部のセルでは放熱により、中央部に位置するセルと比べて温度が低く、相対湿度が高くなる。よって、端部のセルでは水の凝縮により、ガス拡散性が低下する。請求項3記載の固体高分子型燃料電池の構成により、積層体端部のセルでは、電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量が増加するため、ガス拡散性が向上する。

【0020】請求項4記載の固体高分子型燃料電池は、請求項1ないし3のいずれかに記載の触媒層と接する多孔質層の気孔の90%以上が10 $\mu$ m以下の気孔径で構成されることを特徴とする。

【0021】請求項4記載の固体高分子型燃料電池の構成により、反応ガスと電極反応部の間で水分の移動量が減少するので、反応ガスの相対湿度が低い領域では、電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量が減少し、反応ガスの相対湿度が高い領域では、電極反応部に供給される水分の量が減少するので、反応ガスの相対湿度の面内分布により生じる電極反応部の含水量の面内分布が緩和される。

【0022】請求項5記載の固体高分子型燃料電池は、請求項1ないし4のいずれかに記載の触媒層と接する多孔質層の気孔率を70%以上にすることを特徴とする。

【0023】請求項5記載の固体高分子型燃料電池によれば、ガス拡散層のガス拡散機能の低下を防ぐことができる。

【0024】請求項6記載の固体高分子型燃料電池の製造方法は、固体高分子電解質膜の両面にアノード触媒層およびカソード触媒層を接合し、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面にそれぞれ多孔質層で形成されるアノードガス拡散層およびカソードガス拡散層を接合する固体高分子型燃料電池の製造方法において、前記アノードガス拡散層は、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂分散体とからなるインクを塗布面が触媒層と接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成する

一方、前記カソードガス拡散層は、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂粒子とからなる粉体を塗布面が触媒層と接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成することを特徴とする。

【0025】請求項6記載の固体高分子型燃料電池の製造方法によれば、アノードガス拡散層のうち触媒層と接する多孔質層は、カソード拡散層のうち触媒層と接する多孔質層よりも平均気孔径が小さくなる。

10 【0026】請求項7記載の固体高分子型燃料電池の製造方法は、請求項6記載のフッ素樹脂固形分の重量割合をカーボン粒子とフッ素樹脂固形分の合計重量に対して65%以下にすることを特徴とする。

【0027】請求項7記載の固体高分子型燃料電池の製造方法によれば、ガス拡散層の気孔率が70%以上になる。

【0028】請求項8記載の固体高分子型燃料電池の製造方法は、固体高分子電解質膜の両面に一对の触媒層を接合し、これら触媒層の前記固体高分子電解質膜と接する面の反対の面に、多孔質層で形成される一对のガス拡散層を接合する固体高分子型燃料電池の製造方法において、前記ガス拡散層の反応ガス上流部に位置する部分には、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂分散体とからなるインクを塗布面が触媒層に接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成する一方、反応ガス下流部に位置する部分には、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる粉体を塗布面が触媒層に接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成したことを特徴とする。

【0029】請求項8記載の固体高分子型燃料電池の製造方法によれば、ガス拡散層のうち触媒層と接する多孔質層の反応ガス下流部に位置する部分は、反応ガス上流部に位置する部分よりも平均気孔径が大きくなる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して具体的に説明する。なお、従来の構成と同一または対応する部分には図13と同一の符号を用いて説明する。

40 【0031】〔第1実施形態〕図1は本発明に係る固体高分子型燃料電池の第1実施形態を示す断面図である。

【0032】図1に示すように、固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜3と、この固体高分子電解質膜3の両面に配置したアノード触媒層2aおよびカソード触媒層2bと、これら触媒層2a、2bの固体高分子電解質膜3と接する面の反対の面にそれぞれ配置されかつ多孔質層で形成されるアノードガス拡散層1aおよびカソードガス拡散層1bとで単電池4が構成されている。なお、本実施形態の固体高分子型燃料電池の他の構成は、図13と同様であるので、その説明を省略する。

【0033】アノードガス拡散層1aは、カーボンペーパー1c（厚さ270 $\mu$ m）とカーボン層1dの2層の多孔質層で構成される。このアノードカーボン層1dは、カーボン粒子（Vulcan XC-72R）、ポリテトラフルオロエチレンジスパーション（分散体）（TFE30）、界面活性剤および純水を混合したインクをスクリーンプリンターを用いてカーボンペーパー1c上に塗布した後、350 $^{\circ}$ Cで15分間熱処理を行い形成した。

【0034】一方、カソードガス拡散層1bは、カーボンペーパー1cとカソードカーボン層1eの2層の多孔質層で構成される。このカソードカーボン層1eは、カーボン粒子（Vulcan XC-72R）およびポリテトラフルオロエチレン粉末（TFE60）を混合した粉体をカーボンペーパー1c上に塗布した後、350 $^{\circ}$ Cで15分間熱処理を行い形成した。

【0035】図2はポリテトラフルオロエチレンの含有量を35%としたときの、アノードカーボン層1dおよびカソードカーボン層1eの気孔径分布を示したものである。アノードカーボン層1dよりもカソードカーボン層1eの方が気孔径が大きいものの割合が多く、平均気孔径が大きくなっている。ここで、アノードカーボン層1dおよびカソードカーボン層1eは、いずれも90%以上が10 $\mu$ m以下の気孔で構成されており、気孔率が約80%となるものが得られた。

【0036】次に、アノードカーボン層1dの上にアノード触媒層2aを、カソードカーボン層1e上にカソード触媒層2bをそれぞれ形成し、固体高分子電解質膜3を挟持させて接合し、上記のように単電池4を作成した。

【0037】このように本実施形態の固体高分子型燃料電池では、アノードガス拡散層1aを形成する少なくとも一つの多孔質層の平均気孔径を、カソードガス拡散層1bを形成する多孔質層の平均気孔径よりも小さくしてある。

【0038】以上のように、本実施形態の固体高分子型燃料電池の製造方法では、アノードガス拡散層1aは、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂分散体とからなるインクを塗布面が触媒層と接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成する一方、カソードガス拡散層1bは、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂粒子とからなる粉体を塗布面が触媒層と接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成している。

【0039】次に、本実施形態の作用および効果について説明する。

【0040】本実施形態の固体高分子型燃料電池では、アノードカーボン層1dの平均気孔径はカソードカーボン層1eの平均気孔径と比べて小さいので、含水量の少

ないアノードの電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は減少し、相対的に含水量の多いカソードの電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は増加するので、電極反応部の含水量の面内分布が緩和される。

【0041】本実施形態の固体高分子型燃料電池について、運転温度80 $^{\circ}$ C、運転圧力0.1MPa、電流密度400mA/cm<sup>2</sup>、アノード加湿温度70 $^{\circ}$ C、カソード加湿温度70 $^{\circ}$ C、水素ガス利用率70%、空気ガス利用率40%で発電試験を行った。ここで、本実施形態の電池と比較するため、カーボン層の仕様のみを変更した電池を作成し、同様な条件で発電試験を行った。以下に比較例1、2として示す。

【0042】比較例1の電池は、アノードカーボン層およびカソードカーボン層として、本実施形態におけるカソードカーボン層と同様の仕様のものを用いた電池である。すなわち、比較例1の電池はアノードおよびカソードの気孔径分布が等しくなるようにした電池である。

【0043】比較例2の電池は、アノードカーボン層として、本実施形態のカソードカーボン層と同様な仕様のもの、カソードカーボン層として、本実施形態のアノードカーボン層と同様な仕様のものをそれぞれ用いた電池である。すなわち、比較例2の電池はアノードカーボン層の方がカソードカーボン層の平均気孔径よりも大きくなるようにした電池である。

【0044】図3はセル電圧の経時変化を示したものである。この図から明らかなように、本実施形態の電池は比較例1、2の電池よりも電圧の経時特性が優れていることが判る。

【0045】このように本実施形態の固体高分子型燃料電池によれば、アノードガス拡散層1aを形成する少なくとも一つの多孔質層の平均気孔径を、カソードガス拡散層1bを形成する多孔質層の平均気孔径よりも小さくしたことにより、相対的に含水量の少ないアノードの電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は減少し、相対的に含水量の多いカソードの電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は増加する。

【0046】したがって、経時的に生じていた電極反応部の含水量の電池面内分布が緩和されるので、電池反応部で局所的に発生する水の凝縮による拡散性の低下および乾燥による電解質性能の低下に伴う反応面積の低下によって生じる電流密度の不均一化を防ぐことができ、電池電圧の経時安定性が向上する。

【0047】また、本実施形態の固体高分子型燃料電池の製造方法によれば、アノードガス拡散層1aのうち触媒層と接する多孔質層は、カソードガス拡散層1bのうち触媒層と接する多孔質層よりも平均気孔径が小さくなる。

【0048】[第2実施形態] 第2実施形態は、前記第



1実施形態の固体高分子型燃料電池の構成と同様であって、アノードカーボン層1dおよびカソードカーボン層1eの気孔の90%以上が10 $\mu$ m以下の気孔で構成されている。すなわち、触媒層と接する多孔質層の気孔の90%以上が10 $\mu$ m以下の気孔径で構成されている。

【0049】次に、本実施形態の作用および効果について説明する。

【0050】本実施形態の電池について、運転温度80 $^{\circ}$ C、運転圧力0.1MPa、電流密度400mA/cm<sup>2</sup>、アノード加湿温度70 $^{\circ}$ C、カソード加湿温度70 $^{\circ}$ C、水素ガス利用率70%、空気ガス利用率40%で発電試験を行った。ここで、本実施形態の電池と比較するため、カーボン層の仕様のみを変更した電池を作成し、同様な条件で発電試験を行った。以下比較例として示す。

【0051】比較例の電池として、カソードカーボン層を形成する際に用いるカーボン粉の粒子径を系統的に変えたものを作成した。カソードカーボン層以外の仕様は全て統一した。カーボン粉末の粒子径を増加させることで、10 $\mu$ m以下の気孔が占める割合は徐々に低下したカーボン層を得ることができた。

【0052】図4に10 $\mu$ m以下の気孔が占める割合と、1000時間後のセル電圧の低下量との関係を示す。この図から明らかなように、本実施形態の燃料電池は、経時特性が比較例の電池よりも良好であることが判る。

【0053】このように本実施形態によれば、アノードカーボン層1dおよびカソードカーボン層1eは、いずれも90%以上が10 $\mu$ m以下の気孔で構成したので、反応ガスの相対湿度が低い領域では、電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量が減少し、反応ガスの相対湿度が高い領域では、電極反応部に供給される水分の量が減少するので、反応ガスの相対湿度の面内分布により生じる電極反応部の含水量の面内分布が緩和される。

【0054】よって、電池反応部で局所的に発生する水の凝縮による拡散性の低下および乾燥による電解質性能の低下に伴う反応面積の低下によって生じる電流密度の不均一化を防ぐことができ、電池電圧の経時安定性が向上する。

【0055】[第3実施形態] 第3実施形態は、前記第1実施形態の固体高分子型燃料電池と同様な構成であって、ガス拡散層の気孔率が70%以上である。つまり、アノードカーボン層1dおよびカソードカーボン層1eの気孔率を70%以上としたものである。

【0056】第1実施形態におけるカーボン層に含有させるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の割合はカーボンとの合計重量に対して35%としたが、図5に示すように65%以下では、第1実施形態と同様に気孔率が70%以上となるカーボン層が得られる。

【0057】次に、本実施形態の作用および効果について説明する。

【0058】アノードカーボン層1dおよびカソードカーボン層1eの気孔率を70%以上にするすることで、ガス拡散層のガス拡散機能の低下を防ぐことができる。

【0059】本実施形態の電池について、運転温度80 $^{\circ}$ C、運転圧力0.1MPa、電流密度400mA/cm<sup>2</sup>、アノード加湿温度70 $^{\circ}$ C、カソード加湿温度70 $^{\circ}$ C、水素ガス利用率70%、空気ガス利用率40%で発電試験を行った。ここで、本実施形態の電池と比較するため、カーボン層の仕様のみを変更した電池を作成し、同様な条件で発電試験を行った。以下比較例として示す。

【0060】比較例の電池として、カソードカーボン層中に含まれるポリテトラフルオロエチレンの含有量を70%にするすることで、気孔率を70%より低下させた電池を作成した。ここで、カソードカーボン層以外の電池の仕様は全て統一した。

【0061】図6に気孔率とセル電圧との関係を示す。この図から明らかなように、本実施形態の電池では、気孔率が70%を下回る比較例の電池と比較してセル電圧が高い。

【0062】このように本実施形態によれば、ガス拡散層のガス拡散機能を防ぐことができるので、セル特性が向上する。

【0063】[第4実施形態] 図7は本発明に係る固体高分子型燃料電池の第4実施形態を示す断面図、図8は第4実施形態による固体高分子型燃料電池を構成するガス拡散層を示す斜視図である。なお、図中の矢印は反応ガスの流れの向きを表したものである。

【0064】図7に示すように、アノードガス拡散層1aおよびカソードガス拡散層1bは、カーボンペーパー1c(厚さ270 $\mu$ m)とカーボン層1fの2層の多孔質層で構成される。

【0065】このカーボン層1fは、図8に示すように反応ガス上流側の半分の面に形成した相対的に平均気孔径の小さいカーボン層1gと、反応ガス下流側の半分の面に形成した相対的に平均気孔径が大きいカーボン層1hとで構成される。平均気孔径の小さいカーボン層1gは、前記第1実施形態のアノードカーボン層1dと同様な仕様で形成される一方、平均気孔径の大きい多孔質層1hは、前記第1実施形態のカソードカーボン層1eと同様な仕様で形成されている。

【0066】このように本実施形態では、ガス拡散層の反応ガス下流部に位置する部分の平均気孔径を、反応ガス上流部に位置する部分の平均気孔径よりも大きくしてある。

【0067】また、本実施形態の固体高分子型燃料電池の製造方法では、固体高分子電解質膜3の両面に一對の触媒層2a、2bを接合し、これら触媒層2a、2bの



固体高分子電解質膜3と接する面の反対の面に、多孔質層で形成される一対のガス拡散層1a、1bを接合する固体高分子型燃料電池の製造方法において、ガス拡散層1a、1bの反応ガス上流部に位置する部分には、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂分散体とからなるインクを塗布面が触媒層に接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成する一方、反応ガス下流部に位置する部分には、カーボン多孔質体に少なくともカーボン粒子とフッ素樹脂とからなる粉体を塗布面が触媒層に接するように塗布した後、フッ素樹脂のガラス転移温度以上で熱処理して形成してある。

【0068】次に、本実施形態の作用および効果について説明する。

【0069】本実施形態の固体高分子型燃料電池では、反応ガス上流部は下流部と比較して、触媒層と接するカーボン層の気孔径が相対的に小さいので、相対的に相対湿度の低い反応ガス上流部に位置する電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は減少し、相対的に相対湿度の高い反応ガス下流部に位置する電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は増加するので、電極反応部の含水量の面内分布が抑制される。

【0070】本実施形態の燃料電池について、運転温度80℃、運転圧力0.1MPa、電流密度400mA/cm<sup>2</sup>、アノード加湿温度70℃、カソード加湿温度70℃、水素ガス利用率70%、空気ガス利用率40%で発電試験を行った。ここで、本実施形態の電池と比較するため、カーボン層の仕様のみを変更した電池を作成し、同様な条件で発電試験を行った。以下比較例1、2として示す。

【0071】比較例1の電池は、アノードおよびカソードのカーボン層として、前記第1実施形態におけるアノードカーボン層と同様の仕様のものを用いた電池である。すなわち比較例1の電池は本実施形態の電池の反応ガス上流側の半分の面に形成したカーボン層が全面に亘って形成されたものである。

【0072】比較例2の電池は、アノードおよびカソードのカーボン層として、前記第1実施形態におけるカソードカーボン層と同様な仕様のものを用いた電池である。すなわち、比較例2の電池は本実施形態の電池の反応ガス下流側の半分の面に形成したカーボン層が全面にわたって形成されたものである。

【0073】図9にはセル電圧の経時変化を示したものである。この図から明らかなように、本実施形態の電池は比較例の電池よりも電圧の経時特性が優れていることが判る。

【0074】このように本実施形態によれば、相対的に相対湿度の低い反応ガス上流部に位置する電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分

の量は減少し、相対的に相対湿度の高い反応ガス下流部に位置する電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量は増加するので、反応ガスの相対湿度の面内分布により生じる電極反応部の含水量の面内分布が緩和される。

【0075】よって、電池反応部で局所的に発生する水の凝縮による拡散性の低下および乾燥による電解質性能の低下に伴う反応面積の低下によって生じる電流密度の不均一化を防ぐことができ、電池電圧の経時安定性が向上する。

【0076】〔第5実施形態〕図10は本発明に係る固体高分子型燃料電池の第5実施形態における単電池積層体を示す斜視図、図11(a)、(b)は、それぞれ単電池積層体を構成する中央部および両端部の単電池を示す断面図である。

【0077】図10および図11(a)、(b)に示すように、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、ガス拡散層1a、1bを触媒層2a、2bを介して固体高分子電解質膜3を挟持させた単電池4a、4bを反応ガスを供給するセパレータ5を介して積層した単電池積層体6と、この単電池積層体6の両端に配置した集電板9とで構成される。

【0078】中央部に位置する単電池4aは、前記第1実施形態のものと同様な方法で作成した。一方、単電池積層体6の端部に位置する集電板9に最も近傍の単電池4bは、カソードカーボン層1jを前記第1実施形態で説明したカソードカーボン層を形成する際に用いるカーボン粒子の平均粒子径が約5倍のものを使用して形成することで、カソードカーボン層1jの平均気孔径が増加した。

【0079】なお、端部に位置する電池4bは、カソードカーボン層1j以外は全て前記第1実施形態と同様に構成されている。

【0080】このように本実施形態では、単電池積層体6の端部に位置する少なくとも1セルのガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径は、単電池積層体6の中央部のセルのガス拡散層を形成する多孔質層の平均気孔径よりも大きくしてある。

【0081】次に、本実施形態の作用および効果について説明する。

【0082】単電池積層体6の端部のセルでは、放熱により中央部に位置するセルと比べて温度が低く、相対湿度が高くなる。したがって、端部のセルでは水の凝縮によりガス拡散性が低下する。本実施形態の構成によれば、単電池積層体6の端部のセルでは、電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量が増加するため、ガス拡散性が向上する。

【0083】本実施形態の固体高分子型燃料電池について発電試験を行い、積層体を構成している単電池のセル電圧を測定した。比較のため、本実施形態の固体高分子

型燃料電池の積層体端部に位置する単電池のカソードカーボン層を、中央部のものと同一仕様にしたものについても同様な試験を行った。

【0084】図12は本実施形態を構成する単電池電圧の分布を示したものである。なお、セル番号の小さいものから順に積層している。この図から明かなように、従来端部の電池でみられたガス拡散性の低下による電池電圧の低下が改善されるので、セル電圧がほぼ等しくなった。

【0085】このように本実施形態によれば、積層体の端部のセルでは電極反応部からガス拡散層を介して反応ガスとともに排出される水分の量が増加するため、ガス拡散性の低下による電池電圧の低下を防止することができる。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、固体高分子型燃料電池のガス拡散層の気孔径を最適に設定することにより、従来課題となっていた反応ガスの相対湿度の面内分布によって発生する電池反応部の含水量分布の不均一化を是正することができ、経時的に安定した電圧が得られる高性能な固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る固体高分子型燃料電池の第1実施形態を示す断面図。

【図2】第1実施形態においてアノードカーボン層およびカソードカーボン層の気孔径分布を示す図。

【図3】第1実施形態においてセル電圧の経時変化を示す図。

【図4】本発明の第2実施形態において10 $\mu$ m以下の気孔が占める割合とセル電圧の低下量との関係を示す図。

【図5】本発明の第3実施形態においてPTFEと気孔率との関係を示す図。

【図6】本発明の第3実施形態において気孔率とセル電圧との関係を示す図。

\*【図7】本発明に係る固体高分子型燃料電池の第4実施形態を示す断面図。

【図8】第4実施形態による固体高分子型燃料電池を構成するガス拡散層を示す斜視図。

【図9】本発明の第4実施形態においてセル電圧の経時変化を示す図。

【図10】本発明に係る固体高分子型燃料電池の第5実施形態における単電池積層体を示す斜視図。

【図11】(a)、(b)は、それぞれ単電池積層体を構成する中央部および両端部の単電池を示す断面図。

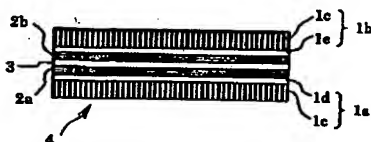
【図12】本発明の第4実施形態を構成する単電池電圧の分布を示す図。

【図13】従来の固体高分子型燃料電池積層体の構成を示す断面図。

【符号の説明】

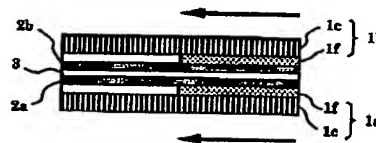
- 1a アノードガス拡散層
- 1b カソードガス拡散層
- 1c カーボンペーパー
- 1d アノードカーボン層
- 1e カソードカーボン層
- 1f カーボン層
- 1g 平均気孔径の小さいカーボン層
- 1h 平均気孔径の大きいカーボン層
- 1i 中央部に位置する単電池のカソードカーボン層
- 1j 端部に位置する単電池のカソードカーボン層
- 2a アノード触媒層
- 2b カソード触媒層
- 3 固体高分子電解質膜
- 4 単電池
- 4a 積層体中央部に位置する単電池
- 4b 積層体端部に位置する単電池
- 5 セバレータ
- 6 単電池積層体
- 7 冷却板
- 8 シール材
- 9 集電板

【図1】



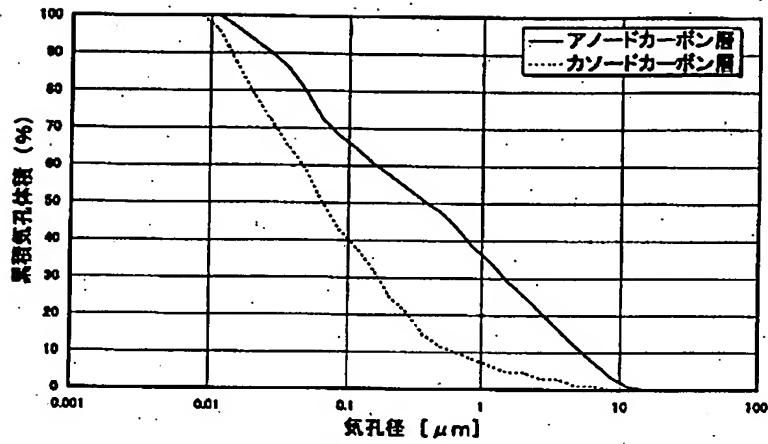
- 1a: アノードガス拡散層
- 1b: カソードガス拡散層
- 1c: アノードガス拡散層
- 1d: カソードガス拡散層
- 1e: カーボンペーパー
- 2a: アノード触媒層
- 2b: カソード触媒層
- 3: 固体高分子電解質膜
- 4: 単電池

【図7】

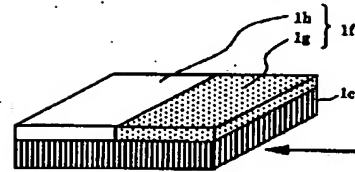


- 1a: アノードガス拡散層
- 1b: カソードガス拡散層
- 1c: アノードガス拡散層
- 1d: カソードガス拡散層
- 1e: カーボンペーパー
- 1f: カーボン層
- 1g: 平均気孔径の小さいカーボン層
- 1h: 平均気孔径の大きいカーボン層
- 2a: アノード触媒層
- 2b: カソード触媒層
- 3: 固体高分子電解質膜

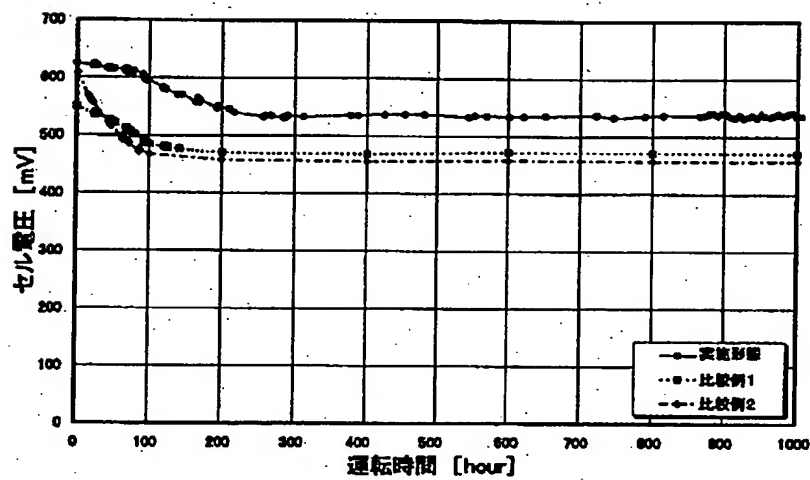
【図2】



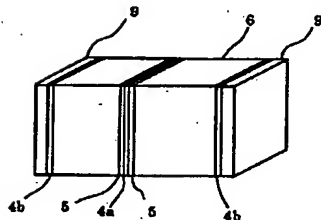
【図8】



【図3】

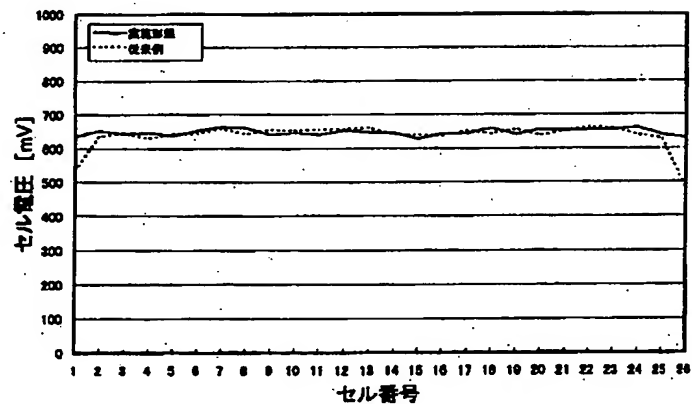


【図10】

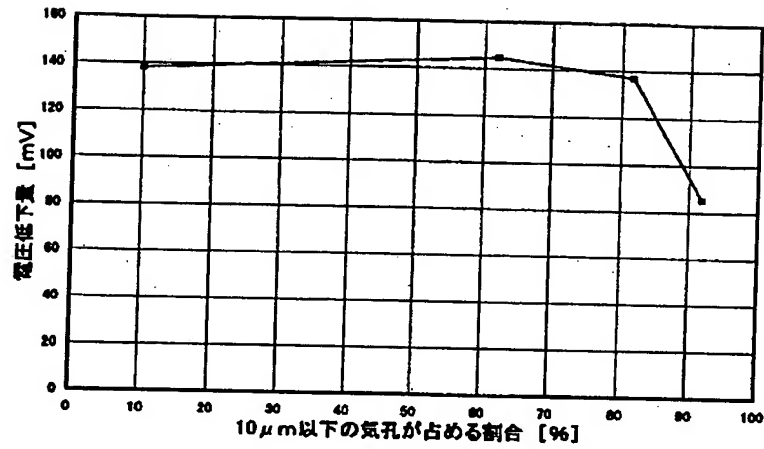


4a: 電解液中央部に位置する単電池  
 4b: 電解液側部に位置する単電池  
 5: 2A-レー  
 6: 単電池電解液  
 9: 集電板

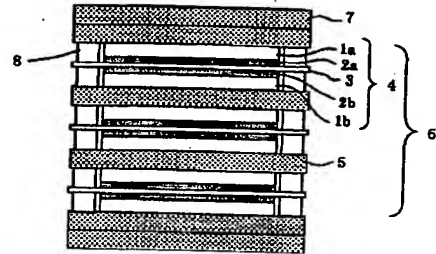
【図12】



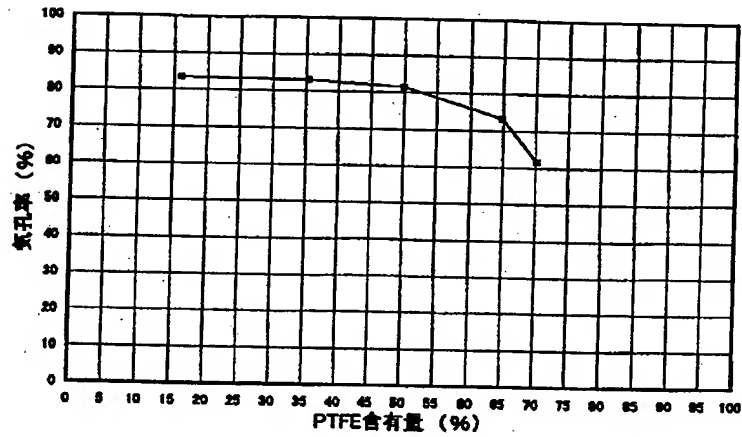
【図4】



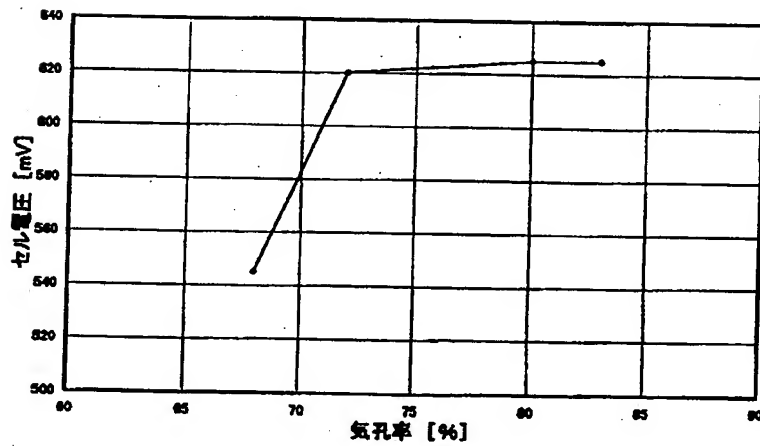
【図13】



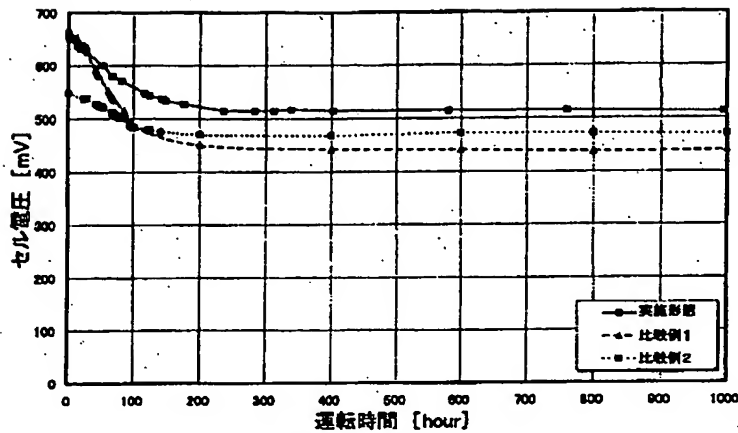
【図5】



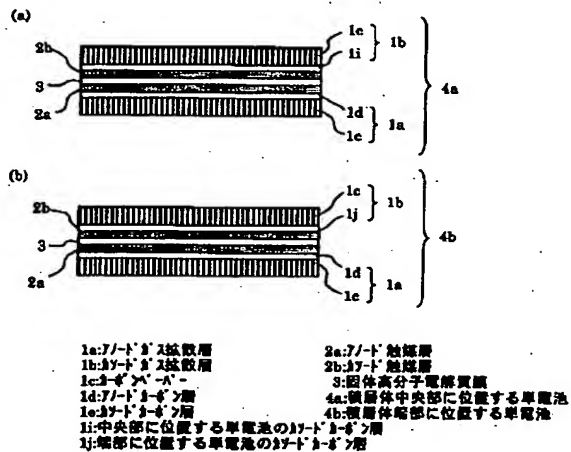
【図6】



【图9】



【図 11】



## フロントページの続き

(72)発明者 青木 努

神奈川県川崎市川崎区浮島町2番1号 株式会社東芝浜川崎工場内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB08

EE05 EE18 HH04 HH05 HH08

5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 EE05

EE19 HH04 HH05 HH08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**